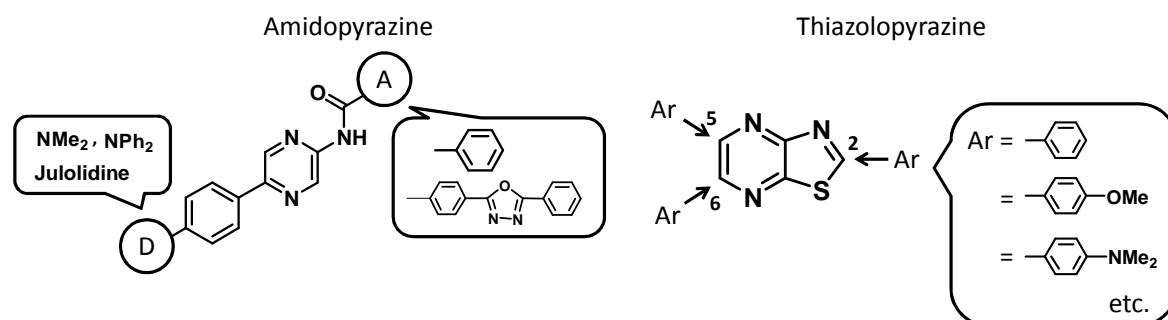


## 修 士 論 文 の 和 文 要 旨

研究科・専攻	大学院 情報理工学研究科 先進理工学専攻 博士前期課程		
氏 名	中川 達規	学籍番号	1033063
論 文 題 目	ウミホタル発光体に基づく分子内電荷移動型蛍光色素の開発研究		

【序論】ウミホタルの生物発光体オキシルシフェリンは電子ドナー(D)性のインドリル基と電子アクセプタ(A)性のアミドピラジン部位から構成された蛍光色素で、励起一重項( $S_1$ )状態の分子内電荷移動(ICT)性により分子環境場の極性に応じた蛍光色変化を示す。本研究ではこの分子構造を基盤として新規蛍光色素の開発を検討した。1 つは D-A 系を増強したアミドピラジン蛍光色素で<sup>1)</sup>、もう 1 つはアミドピラジン構造を縮環構造に変換したチアゾロピラジン(TPy)蛍光色素の系である<sup>2)</sup>。特に TPy 系では、系統的な置換基導入を施して、蛍光特性の制御を精密に行った。



【本論】第二章では D-A 増強型アミドピラジン誘導体の蛍光性制御について述べた。最初に D がジメチルアミノ基、A がフェニル基の基準誘導体を合成して、高極性溶媒ほど蛍光極大が長波長化する蛍光ソルバトクロミズム(450~567 nm)を確認した。次にドナー性とアクセプター性を D と A の構造変換によって調整を行い、蛍光特性を調査した。この結果、D-A 系を増強しすぎると蛍光極大が長波長化するが、 $S_1$  状態の ICT 性が大きすぎるため、高極性溶媒の溶媒和が失活に働き、蛍光性が失われた。D-A 系のドナー性と共役長を適度に調整することで良好な蛍光性を示す条件を明らかにした。第三章ではまず、TPy 誘導体が蛍光性を持つことを発見した。次に、TPy 骨格の 2 位のフェニル基に様々な置換基を導入した誘導体の蛍光性を調べ、メトキシ基やジメチルアミノ基のような電子供与基を導入すると蛍光性が飛躍的に向上し、蛍光ソルバトクロミズムを示すことを見出した。従って、電子求引性を有する TPy 骨格への電子供与基の導入が ICT 性による蛍光能を誘起出来ることが分かった。特にメトキシ基の導入はプロトン性極性溶媒中でも強い蛍光性を保持する色素設計に有効である。更にドナー性フェニル置換基を 5 位と 6 位に導入した TPy 誘導体も良好な蛍光性を示す化合物であることを見出した。以上より、ウミホタルオキシルシフェリンを基盤として 2 種類の蛍光色素系の開発指針を確立することが出来た。

1) Hirano, T.; Nakagawa, T.; et al. *Res. Chem. Intermed.* in press

2) 特願 2011-108654 「蛍光色素」；発明者 平野 誉, 中川達規, 牧昌次郎, 丹羽治樹